

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166168

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J 7/02
C09J133/06

(21)Application number : 09-332119

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1997

(72)Inventor : NAKASUGA AKIRA

(54) ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRODUCTION OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cationically photopolymerizable pressure-sensitive adhesive compsn. which is environmentally friendly by compounding an acrylic oligomer obtd. by polymerizing a monomer component contg. a specific (meth)acrylic ester, three specific vinyl compds., and a radical chain transfer agent each in a specified proportion and having a specified wt. average mol.wt. with a specified amt. of a cationic photopolymn. catalyst.
SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. oligomer prepd. by polymerizing a monomer component comprising 60-100 wt.% (meth) acrylic ester of a nontertiary alcohol having a 2-18C alkyl group, 0.1-10 wt.% vinyl compd. which does not have a cationic photopolymerizability and a hydroxyl group, 0.1-10 wt.% cationically photopolymerizable vinyl compd., 0.1-10 wt.% hydroxylated vinyl compd., and 0.001-2 wt.% radical chain transfer agent and having a wt. average mol.wt. of 3,000-100,000 with 0.05-5 pts.wt. cationic photopolymn. catalyst. The compsn. is applied to a substrate and polymerized by the exposure to light, giving a pressure-sensitive adhesive tape.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 6 6 1 6 8

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 6 月 2 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J163/00			C09J163/00	
7/02			7/02	2
133/06			133/06	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 3 3 2 1 1 9

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 2 月 2 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 1 7 4

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 中 壽 賀 章

京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

(e) 成分：ラジカル連鎖移動剤

【課題】 エネルギー消費量が少ない製造方式で高性能の粘着テープを製造することの出来る環境に優しいアクリル系光カチオン重合性粘着剤組成物、及び、その粘着剤組成物を光カチオン重合させて得られる高性能の粘着テープの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記 (a) 成分～ (e) 成分を含有するモノマー成分を重合して得られるアクリル系オリゴマーに対し、光カチオン触媒が含有されてなるアクリル系粘着剤組成物。

(a) 成分：炭素数 2 ～ 1 8 のアルキル基を有する非 3 級アルコールの (メタ) アクリル酸エステル

(b) 成分：1 分子中に上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物

(c) 成分：1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

(d) 成分：1 分子中に水酸基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a) 成分 60～100 重量%、下記 (b) 成分 0.1～40 重量%、下記 (c1) 成分 0.1～10 重量%、下記 (d) 成分 0.1～10 重量% 及び下記 (e) 成分 0.001～2 重量% を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が 3000～100000 のアクリル系オリゴマー 100 重量部に対し、光カチオン触媒 0.05～5 重量部が含有されてなることを特徴とするアクリル系粘着剤組成物。

(a) 成分：炭素数 2～18 のアルキル基を有する非 3 級アルコールの (メタ) アクリル酸エステル

(b) 成分：1 分子中に上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物

(c1) 成分：1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

(d) 成分：1 分子中に水酸基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

(e) 成分：ラジカル連鎖移動剤

【請求項 2】 下記 (a) 成分 60～100 重量%、下記 (b) 成分 0.1～40 重量%、下記 (c2) 成分 0.1～10 重量%、下記 (d) 成分 0.1～10 重量% 及び下記 (e) 成分 0.001～2 重量% を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が 3000～100000 のアクリル系オリゴマー (A) 100 重量部に対し、下記 (a) 成分 60～100 重量%、下記 (b) 成分 0.1～40 重量%、下記 (d) 成分 0.1～10 重量% 及び下記 (e) 成分 0.001～2 重量% を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が 3000～100000 のアクリル系オリゴマー (B) 1～200 重量部及び光カチオン触媒 0.05～5 重量部が含有されてなることを特徴とするアクリル系粘着剤組成物。

(a) 成分：炭素数 2～18 のアルキル基を有する非 3 級アルコールの (メタ) アクリル酸エステル

(b) 成分：1 分子中に上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物

(c2) 成分：1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物、又は、1 分子中に光カチオン重合性の官能基、水酸基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

(d) 成分：1 分子中に水酸基及び上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

(e) 成分：ラジカル連鎖移動剤

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載のアクリル

系粘着剤組成物を基材の少なくとも片面に塗布し、光照射を行って、上記粘着剤組成物を光カチオン重合させることを特徴とする粘着テープの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系光カチオン重合性粘着剤組成物、及び、その粘着剤組成物を用いた粘着テープの製造方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】従来、粘着テープ、粘着シート、粘着ラベル等の粘着加工製品は、その作業の簡便性を生かして、包装、工業製品の組立、工業製品加工用の副資材等として各種用途に広く用いられている。一般的に、この種の粘着加工製品は、有機溶剤にポリマー組成物を溶解して得られる溶剤型粘着剤を基材に塗布乾燥する所謂溶剤方式で製造されてきたが、地球環境保全や作業環境の改善等に対する近年の社会的ニーズの高まりに対応すべく、無溶剤化された製造方式（以下、単に「無溶剤化方式」と記す）への代替が強く要求されている。

20 【0003】上記無溶剤化方式としては、例えば、アクリル樹脂系エマルジョン粘着剤、天然もしくは合成ゴム系ラテックス粘着剤等の水系粘着剤を用いる水系方式や、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等の熱溶融性のブロックポリマーを用いたホットメルト方式、或いは、アクリル系モノマーを基材に塗布後、例えば紫外線のような光を照射して重合し粘着剤化させる光重合方式等が検討され、実用化されつつある。

30 【0004】しかし、このような各種無溶剤化方式も現状では完全無欠なものではなく、それぞれ固有の問題点を有している。

40 【0005】即ち、水系方式の場合、水系粘着剤は有機溶剤を含有しないので炭酸ガス源を発生しないという利点を有するものの、粘着加工製品製造時における水系粘着剤の加熱乾燥に多くのエネルギー（石油資源）を消費するため、環境に対する間接的な影響が大きいという問題点や、一般的に水系粘着剤は界面活性剤や乳化剤等による分散形態を採っているため耐水性が不十分であり、得られる粘着加工製品の用途や使用分野等が限定されるという問題点等がある。

50 【0006】又、ホットメルト方式の場合、熱溶融性のポリマーを粘着剤の主成分として用いるため耐熱性が不十分であり、得られる粘着加工製品の用途や使用分野等が限定されるという問題点がある。上記問題点に対応するため種々の試みがなされており、例えば、PSTC Proceedings, p175～187 (1995) では、「熱溶融性のアクリル系ポリマーに光架橋性の官能基をグラフトし、基材上に加熱溶融塗布した後、UVで架橋する方法」が提案されている。しかし、上記提案による方法で得られるホットメルト粘着剤は、架橋

密度が小さくなるため高い粘着力を発現することが出来ないという問題点がある。

【0007】さらに、光重合方式の場合、モノマーを基材に塗布した後、直接光重合させるので、溶剤の如く最終的には廃棄され炭酸ガス源となるような廃棄物を使用しないし、光重合に消費される電気エネルギーは僅かなものであるため環境的には好ましい。しかし、得られる粘着剤を高性能化すべく高分子量体にするためには重合速度を遅くする必要があり、高い生産性を得られ難いという問題点や、雰囲気中の酸素等による重合阻害の影響を受けて残存モノマー量が多くなり、得られる粘着剤の性能が低下したり臭気が強くなるという問題点等がある。

【0008】上記問題点に対応するため、例えば、Adhesive Age, November (1995) では、「1分子中にエポキシ基と水酸基を有するエチレンーブチレンオリゴマーを主成分とする光カチオン重合性粘着剤」が提案されている。しかし、上記提案による粘着剤は、無溶剤で被着体選択性の少ない粘着剤を得ることは可能であるものの、エチレンーブチレンオリゴマーの重合体そのものはエラスチックな性質を有するものであるため、優れた粘着性を付与するためには多量の粘着付与樹脂を添加する必要が生じ、その結果、得られる粘着剤の耐熱性が不十分になるという問題点や、エチレンーブチレンオリゴマーを主成分としているので、アクリル系モノマーを主成分とする場合に比較し、重合体の組成を変化させる自由度に制約があり、従って、耐溶性、耐光性、耐オゾン性等の各種性能が必要な種々の用途に対応するための粘着剤設計を行うことが困難であるという問題点等がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するため、有機溶剤を使用する必要がなく、且つ、工程におけるエネルギー消費量が少ない製造方式で高性能の粘着テープを製造することの出来る環境に優しいアクリル系光カチオン重合性粘着剤組成物、及び、その粘着剤組成物を光カチオン重合させて得られる高性能の粘着テープの製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明（以下、「第1発明」と記す）によるアクリル系粘着剤組成物は、下記（a）成分60～100重量％、下記（b）成分0.1～40重量％及び下記（c1）成分0.1～10重量％、下記（d）成分0.1～10重量％及び下記（e）成分0.001～2重量％を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が3000～100000のアクリル系オリゴマー100重量部に対し、光カチオン触媒0.05～5重量部が含有されてなることを特徴とする。

（a）成分：炭素数2～18のアルキル基を有する非3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステル

（b）成分：1分子中に上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物

（c1）成分：1分子中に光カチオン重合性の官能基及び上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

（d）成分：1分子中に水酸基及び上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

（e）成分：ラジカル連鎖移動剤

【0011】又、請求項2に記載の発明（以下、「第2発明」と記す）によるアクリル系粘着剤組成物は、下記

（a）成分60～100重量％、下記（b）成分0.1～40重量％、下記（c2）成分0.1～10重量％、下記（d）成分0.1～10重量％及び下記（e）成分0.001～2重量％を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が3000～100000のアクリル系オリゴマー（A）100重量部に対し、下記（a）成分60～100重量％、下記（b）成分0.1～40重量％、下記（d）成分0.1～10重量％及び下記（e）成分0.001～2重量％を含有するモノマー成分を重合して得られる、ポリスチレン換算重量平均分子量が3000～100000のアクリル系オリゴマー（B）1～200重量部及び光カチオン触媒0.05～5重量部が含有されてなることを特徴とする。

（a）成分：炭素数2～18のアルキル基を有する非3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステル

（b）成分：1分子中に上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物

（c2）成分：1分子中に光カチオン重合性の官能基及び上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物、又は、1分子中に光カチオン重合性の官能基、水酸基及び上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

（d）成分：1分子中に水酸基及び上記（a）成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物

（e）成分：ラジカル連鎖移動剤

【0012】さらに、請求項3に記載の発明（以下、「第3発明」と記す）による粘着テープの製造方法は、上記第1発明又は第2発明によるアクリル系粘着剤組成物を基材の少なくとも片面に塗布し、光照射を行って、上記粘着剤組成物を光カチオン重合させることを特徴とする。

【0013】第1発明又は第2発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマーを得るために用いられるモノマー成分中には、（a）成分として、炭素数2～18、好ましくは4～12、のアルキル基を

有する非 3 級アルコールの (メタ) アクリル酸エステル 60 ~ 100 重量% が含有される。尚、ここで言う「(メタ) アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

【0014】上記 (a) 成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ) アクリル酸 n-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸イソオクチルエステル、(メタ) アクリル酸イソノニルエステル、(メタ) アクリル酸イソミリスチルエステル等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0015】上記 (a) 成分を構成する非 3 級アルコールの有するアルキル基の炭素数が 2 ~ 18 の範囲外であると、得られる粘着剤組成物の粘着性や凝集力等が不十分となることがあるので好ましくない。

【0016】又、モノマー成分中における上記 (a) 成分の含有量が 60 重量% 未満であると、得られる粘着剤組成物の粘着性や凝集力等が不十分となることがあるので好ましくない。

【0017】第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマーを得るために用いられるモノマー成分中には、(b) 成分として、1 分子中に上記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有し、且つ、光カチオン重合性の官能基及び水酸基を有さないビニル化合物 0.1 ~ 40 重量% が含有される。

【0018】上記 (b) 成分は、後述する (c1) 成分中又は (c2) 成分中に含有される光カチオン重合性の官能基もしくは水酸基との反応性を有さないものが得られる粘着剤組成物の粘着性や貯蔵安定性等の点で好ましく、例えば、(メタ) アクリル酸のようなビニルモノマーは、粘着剤組成物中のアクリル系オリゴマーにグラフトされている光カチオン重合性の官能基もしくは水酸基と経時的に反応して、粘着性や貯蔵安定性等の低下を来すことがあるので好ましくない。

【0019】上記 (b) 成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ) アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、イソボニル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルフォリン、アルコキシアルキルアクリレート等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0020】又、(b) 成分として末端にラジカル重合性の不飽和二重結合を有するポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等からなる所謂マクロモノマー (マクロマー) の 1 種もしくは 2 種以上が用いられても良い。

【0021】モノマー成分中における上記 (b) 成分の含有量が 0.1 重量% 未満であると、得られるアクリル系粘着剤組成物の凝集力が不十分となることがあるので好ましくなく、逆に (b) 成分の含有量が 40 重量% を

超えると、得られる粘着剤組成物の粘着性が不十分となることがあるので好ましくない。

【0022】第 1 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマーを得るために用いられるモノマー成分中には、(c1) 成分として、1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物 0.1 ~ 10 重量% が含有される。

【0023】上記 (c1) 成分としての 1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、例えば商品名「サイクロマー」(ダイセル化学工業社製) のような脂環式エポキシ基を有する (メタ) アクリレート、オキセタニル基を有する (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0024】モノマー成分中における上記 (c1) 成分の含有量が 0.1 重量% 未満であると、アクリル系ポリマーと光カチオン重合性の官能基との架橋反応が部分的となって、得られる粘着剤組成物の耐熱性が不十分となることがあるので好ましくなく、逆に (c1) 成分の含有量が 10 重量% を超えると、アクリル系ポリマーの架橋密度が高くなり過ぎて、得られる粘着剤組成物の粘着性が不十分となることがあるので好ましくない。

【0025】第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマー (A) を得るために用いられるモノマー成分中には、(c2) 成分として、1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物、又は、1 分子中に光カチオン重合性の官能基、水酸基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物 0.1 ~ 10 重量% が含有される。

【0026】上記 (c2) 成分としての 1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、例えば商品名「サイクロマー」(ダイセル化学工業社製) のような脂環式エポキシ基を有する (メタ) アクリレート、オキセタニル基を有する (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0027】又、上記 (c2) 成分としての 1 分子中に光カチオン重合性の官能基、水酸基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヒドロキシグリシジル (メタ) アクリレート、脂環式エポキシ基を有するヒドロキシ (メタ) アクリレート、オキセタニル基を有するヒドロキシ (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用い

7
られる。

【 0 0 2 8 】 (c 2) 成分としての、1 分子中に光カチオン重合性の官能基及び (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物、又は、1 分子中に光カチオン重合性の官能基、水酸基及び (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【 0 0 2 9 】 モノマー成分中における上記 (c 2) 成分の含有量が 0 . 1 重量%未満であると、アクリル系ポリマーと光カチオン重合性の官能基もしくは水酸基との架橋反応が部分的となって、得られる粘着剤組成物の耐熱性が不十分となることがあるので好ましくなく、逆に

(c 2) 成分の含有量が 1 0 重量%を超えるとアクリル系ポリマーの架橋密度が高くなり過ぎて、得られる粘着剤組成物の粘着性が不十分となることがあるので好ましくない。

【 0 0 3 0 】 第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマーを得るためのモノマー成分中には、(d) 成分として、1 分子中に水酸基及び前記 (a) 成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するビニル化合物 0 . 1 ~ 1 0 重量%が含有される。

【 0 0 3 1 】 上記 (d) 成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、例えば商品名「ブラクセル」シリーズ (ダイセル化学工業社製) のようなカプロラクトン変性アクリレート等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 3 2 】 モノマー成分中に上記 (d) 成分を含有させることにより、得られるアクリル系粘着剤組成物の光重合時における連鎖移動反応や停止反応がよりの確に行われ、その結果、最終的に得られる粘着剤層はより高性能なものとなる。

【 0 0 3 3 】 モノマー成分中における上記 (d) 成分の含有量が 0 . 1 重量%未満であると、(d) 成分を含有させることによる上記効果を十分に得られないことがあるので好ましくなく、逆に (d) 成分の含有量が 1 0 重量%を超えると、得られるアクリル系粘着剤組成物の光重合反応が十分に進行しないことがあるので好ましくない。

【 0 0 3 4 】 第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマーを得るために用いられるモノマー成分中には、(e) 成分として、ラジカル連鎖移動剤 0 . 0 0 1 ~ 2 重量%が含有される。

【 0 0 3 5 】 上記 (e) 成分としてのラジカル連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ドデシルメルカプタンのようなメルカプタン類； α -メ

チルスチレンダイマー類；四塩化炭素やクロロホルム等のハロゲン化合物類；メルカプトエチルアルコール、メルカプトイソプロピルアルコール、ヒドロキノン、1 分子中に水酸基と共役二重結合を有するロジエンエステル類等の 1 分子中に水酸基を有するラジカル連鎖移動剤等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 3 6 】 モノマー成分中に上記 (e) 成分としてのラジカル連鎖移動剤を含有させることにより、得られるアクリル系ポリマーの分子量を適正な範囲となるように制御したり、得られるアクリル系ポリマーの粘着力と凝集力とのバランスをより向上させることが出来る。

【 0 0 3 7 】 モノマー成分中における上記 (e) 成分の含有量が 0 . 0 0 1 重量%未満であると、得られるアクリル系ポリマーが高分子量となり過ぎて、高粘度化し、塗工性が低下することがあるので好ましくなく、逆に

(e) 成分の含有量が 2 重量%を超えると、得られるアクリル系ポリマーが低分子量となり過ぎて、粘着力と凝集力との高度なバランスを得られないことがあるので好ましくない。

【 0 0 3 8 】 第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を構成するアクリル系オリゴマー (以下、単に「オリゴマー」と記す) の製造方法は特別なものではなく、上述したモノマー成分を用い、常法の溶液重合法、乳化重合法、分散重合法、塊状重合法、光重合法等により所望のオリゴマーを得れば良い。

【 0 0 3 9 】 第 1 発明に用いられるオリゴマー、又は、第 2 発明に用いられるオリゴマー (A) もしくは (B) は、ポリスチレン換算重量平均分子量が 3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 であることが必要である。尚、本発明で言うポリスチレン換算重量平均分子量とは、GPC 法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【 0 0 4 0 】 オリゴマーのポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、単に「重量平均分子量」と記す) が 3 0 0 0 未満であると、得られる粘着剤組成物の架橋密度が高くなり過ぎて、粘着性が不十分となることがあるので好ましくない。

【 0 0 4 1 】 逆にオリゴマーの重量平均分子量が 1 0 0 0 0 0 を超えると、得られる粘着剤組成物は、1 分子中におけるエポキシ基のような光カチオン重合性の官能基の比率が高い場合は架橋密度が高くなり過ぎて粘着性が不十分となることがあるので好ましくなく、1 分子中における光カチオン重合性の官能基の比率が低い場合は官能基同士の接触確率が低下するため未反応のオリゴマーが残存し易くなって凝集力が低下することがあるので好ましくない。

【 0 0 4 2 】 又、重量平均分子量が 1 0 0 0 0 0 を超えるオリゴマーを用いて得られる粘着剤組成物は、塗布可能な粘度にするために高温溶解しなくてはならなくなり、エポキシ基のような光カチオン重合性の官能基の熱

反応による著しい粘度上昇やゲル化等が塗布装置内で生じることがあるので好ましくない。

【0043】上記オリゴマーの種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、分子中にエポキシ基、オキセタニル基等のような光カチオン重合性の官能基を有するカチオン重合性オリゴマー、分子中に上記光カチオン重合性の官能基を有し且つ水酸基のようなカチオン重合における連鎖移動反応や停止反応に参与し得る官能基を有するカチオン重合移動性オリゴマー、分子中に、光カチオン重合性の官能基は有さないが、水酸基のよう

なカチオン重合における連鎖移動反応や停止反応に参与し得る官能基を有するカチオン移動性オリゴマー等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0044】第1発明において用いられるオリゴマーは、上記カチオン重合性オリゴマーに相当する。

【0045】又、第2発明において用いられるオリゴマー(A)は、上記カチオン重合性オリゴマー及び/又は上記カチオン重合移動性オリゴマーに相当し、第2発明において用いられるオリゴマー(B)は、上記カチオン

移動性オリゴマーに相当する。

【0046】上記カチオン重合性オリゴマーもしくはカチオン重合移動性オリゴマーは、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【0047】又、上記カチオン移動性オリゴマーは、カチオン重合性オリゴマー及び/又はカチオン重合移動性オリゴマーと併用されても良いが、カチオン移動性オリゴマーが単独で用いられることはない。

【0048】上記カチオン重合性オリゴマー、カチオン重合移動性オリゴマー又はカチオン移動性オリゴマーは、同一の組成のものであっても良いし、異なる組成のものであっても良い。

【0049】従って、僅か数種類のオリゴマーを準備することにより、異なる架橋密度や異なるガラス転移温度等を有するアクリル系粘着剤組成物の設計を行うことが可能となり、各種用途に適合させるためのアクリル系粘着剤組成物の性能制御を容易に行うことが出来る。

【0050】第1発明によるアクリル系粘着剤組成物は、前記カチオン重合性オリゴマーであるアクリル系オリゴマー100重量部に対し、光カチオン触媒0.05

～5重量部が含有されてなる。

【0051】又、第2発明によるアクリル系粘着剤組成物は、前記カチオン重合性オリゴマー及び/又は前記カチオン重合移動性オリゴマーであるアクリル系オリゴマー(A)100重量部に対し、前記カチオン移動性オリゴマーであるアクリル系オリゴマー(B)1～200重量部及び光カチオン触媒0.05～5重量部が含有されてなる。

【0052】第1発明又は第2発明によるアクリル系粘着剤組成物に含有される光カチオン触媒としては、少な

くとも300～370nmの波長の光の照射によりエポキシ基のような光カチオン重合性の官能基の重合を開始させ得る化合物であれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、光重合開始性化合物等が挙げられ、好適に用いられる。

【0053】上記光重合開始性化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、ビリジニウム塩等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0054】上記光重合開始性化合物の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、商品名「IRGACURE 261」(チバガイギー社製)、商品名「オプトマーSP-150」、「オプトマーSP-151」、「オプトマーSP-170」、「オプトマーSP-171」(以上、旭電化工業社製)、商品名「UVE-1014」(ゼネラルエレクトロニクス社製)、商品名「CD-1012」(サートマー社製)、商品名「サンエイドSI-60L」、「サンエイドSI-80L」、「サンエイドSI-100L」(以上、三新化学工業社製)、商品名「CI-2064」、「CI-2481」、「CI-2624」、「CI-2639」(以上、日本曹達社製)、商品名「RHODORSIL Photoinitiator 2074」(ローヌ・ブーラン社製)等の市販品が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0055】第1発明によるアクリル系粘着剤組成物において、アクリル系オリゴマー100重量部に対する上記光カチオン触媒の含有量が0.05重量部未満であると、光照射時のラジカル重合速度が遅くなり過ぎることがあるので好ましくなく、逆にオリゴマー100重量部に対する光カチオン触媒の含有量が5重量部を超えると、光吸収により粘着剤層内部の硬化が不十分となることがあるので好ましくない。

【0056】又、第2発明によるアクリル系粘着剤組成物において、アクリル系オリゴマー(A)100重量部に対するアクリル系オリゴマー(B)の含有量が1重量部未満であると、光ラジカル重合時における連鎖移動反応や停止反応をよりの確に行う効果を十分に得られないことがあるので好ましくなく、逆にアクリル系オリゴマー(B)の含有量が200重量部を超えると、光ラジカル重合が十分に進行しないことがあるので好ましくない。

【0057】さらに、第2発明によるアクリル系粘着剤組成物において、アクリル系オリゴマー(A)100重量部に対する光カチオン触媒の含有量が0.05重量部未満であると、光照射時のラジカル重合速度が遅くなり過ぎることがあるので好ましくなく、逆にオリゴマー(A)100重量部に対する光カチオン触媒の含有量が5重量部を超えると、光吸収により粘着剤層内部の硬化

が不十分となることがあるので好ましくない。

【 0 0 5 8 】 第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、粘着付与樹脂、増粘剤、チキソトロップ剤、増量剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、界面活性剤、安定剤、酸化防止剤、着色剤等の各種添加剤の 1 種もしくは 2 種以上が含有されていても良い。

【 0 0 5 9 】 粘着付与樹脂としては、エポキシ基のような光カチオン重合性の官能基との反応性が無いものが好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ロジンや不均化ロジンのようなロジン系樹脂、ロジンエステルや水添ロジンエステルのような変成ロジン系樹脂、テルペン樹脂、変成テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、芳香族変成テルペン樹脂、C₆₀系石油樹脂、C₆₀系石油樹脂、脂肪族炭化水素系樹脂、脂環族炭化水素系樹脂、芳香族炭化水素系樹脂、クマロンインデン樹脂等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられるが、なかでも初期粘着性向上効果の大きい不均化ロジン、水添テルペンフェノール樹脂、脂環族炭化水素系樹脂等の 1 種もしくは 2 種以上がより好適に用いられる。

【 0 0 6 0 】 増粘剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム等のエラストマー類が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 6 1 】 チキソトロップ剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 6 2 】 増量剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー、タルク等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 6 3 】 充填剤としては、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコーンビーズ等の有機球状体；ポリエステル、レーヨン、ナイロン等の単繊維等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【 0 0 6 4 】 次に、第 3 発明による粘着テープの製造方法は、第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物を基材の少なくとも片面に塗布し、光照射を行って、上記粘着剤組成物を光カチオン重合させることを特徴とする。

【 0 0 6 5 】 上記基材としては、粘着テープや粘着シート類の製造に一般的に用いられるもので良く、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムや軟質塩化ビニル樹脂シート

等の合成樹脂フィルムもしくはシート、セロハン、布、不織布、金属箔等が挙げられ、好適に用いられる。

【 0 0 6 6 】 第 3 発明によれば、基材上に塗布されたアクリル系粘着剤組成物は、加熱によることなく、光照射によりカチオン重合し粘着剤層を形成するので、比較的耐熱性の低い基材にも好適に適用出来る。

【 0 0 6 7 】 又、剥離性フィルムのような離型性を有する基材を用いて粘着テープを製造し、最終的には基材を除去して、所謂ノンサポートタイプの粘着テープとしても良い。

【 0 0 6 8 】 さらに、上記粘着テープは片面粘着テープであっても良いし、両面粘着テープであっても良い。

【 0 0 6 9 】 第 3 発明によれば、両面テープを製造する場合、アクリル系粘着剤組成物を基材の両面に同時に塗布し、同時に光照射を行って粘着剤層を形成させることが出来るので、従来の例えば溶剤型粘着剤組成物を用いる場合のように、先ず剥離性フィルム上に粘着剤層を設け、次いで、基材上に転着するという煩雑な工程を採る必要が無く、製造工程が大幅に簡略化されると共に、剥離性フィルムが不要となるので、コストダウンも可能となる。

【 0 0 7 0 】 基材面に対するアクリル系粘着剤組成物の塗布厚みは、粘着テープの用途や使用目的等に応じて適宜設定されれば良く、特に限定されるものではないが、基材の片面につき 10 ～ 1000 μm であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】 基材面に塗布されたアクリル系粘着剤組成物は光照射されることによりカチオン重合して粘着剤層を形成し、粘着テープとされる。

【 0 0 7 2 】 上記光照射に用いられるランプの種類としては、光波長 400 nm 以下に発光分布を有するものが好適に用いられ、特に限定されるものではないが、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、マイクロウェーブ励起水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等が挙げられ、好適に用いられる。

【 0 0 7 3 】 上記各種ランプ類のなかでも、光カチオン触媒の活性波長領域の光を効率良く発光し、且つ、得られる重合体の粘弾性的性質を架橋により低下させるような短波長の光やアクリル系粘着剤組成物中の成分を加熱蒸発させるような長波長の光を多く発光しないケミカルランプがより好適に用いられる。

【 0 0 7 4 】 アクリル系粘着剤組成物に対する光照射強度は、得られる重合体の重合度を左右する主要因であり、目的製品に要求される性能に応じて適宜設定されれば良いが、光カチオン触媒の活性化に有効な光波長領域（光カチオン触媒の種類によって異なるが、通常 340 ～ 420 nm の光波長領域であることが好ましい）における光照射強度は 0.1 ～ 100 mW/cm² であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】 上記照射強度が 0.1 mW/cm^2 未満であると、カチオン重合が十分に進行せず重合時間が長くなり、逆に照射強度が 100 mW/cm^2 を超えると、得られる粘着剤層の凝集力が不十分となる。

【 0 0 7 6 】

【 作用 】 第 1 発明又は第 2 発明によるアクリル系粘着剤組成物は、(メタ)アクリル酸エステルを主骨格とし、光カチオン重合性を有するオリゴマー型の粘着剤組成物であるので、無溶剤状態で基材面に塗布した後、エネルギー消費量の少ない照射により粘着剤層を形成させ、

【 0 0 7 7 】 又、無溶剤のオリゴマー型粘着剤組成物であるので、溶剤やモノマー等の揮散が殆ど無く、環境への悪影響も殆どない。さらに、オリゴマー型粘着剤組成物を光カチオン重合により粘着剤化させるので、空気中の酸素や粘着剤組成物中の溶存酸素による重合阻害を殆ど受けることがなく、従って、残存モノマー量の少ない低臭気での粘着テープを高い生産性で得るに適する。

【 0 0 7 8 】 さらに、第 3 発明による粘着テープの製造方法は、上記第 1 発明又は第 2 発明によるオリゴマー型粘着剤組成物を基材の少なくとも片面に塗布し、照射を行って、上記粘着剤組成物を光カチオン重合させることにより行われるので、環境に悪影響を及ぼすことなく、高性能の粘着テープを高い生産性で得ることが出来る。

【 0 0 7 9 】

【 発明の実施の形態 】 本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例をあげるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【 0 0 8 0 】 (実施例 1)

【 0 0 8 1 】 (1) アクリル系オリゴマーの重合

(a) 成分としてアクリル酸 2-エチルヘキシルエステル 100 部、(b) 成分として N-ビニルピロリドン 30 部、(c) 成分としてグリシジルメタクリレート 1 部、(d) 成分としてヒドロキシエチルメタクリレート 0.2 部、(e) 成分としてメルカプトエチルアルコール 0.3 部及び光ラジカル重合開始剤としてベンゾイルジメチルケタール 0.1 部を均一に攪拌混合した後、酸素ガスをバージして混合物中の溶存酸素を除去し、モノマー成分を得た。次に、剥離性の表面を有する PET フィルムの上に上記で得られたモノマー成分を厚みが 1 mm となるように塗布した後、同じく剥離性の表面を有する PET フィルムでカバーした。次いで、カバーした PET フィルムを介し、ケミカルランプを用いて、照射強度 2 mW/cm^2 の条件で紫外線照射を行って、モノマー成分を光ラジカル重合させアクリル系オリゴマーを得た。得られたアクリル系オリゴマーの GPC 法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は 100000

であった。

【 0 0 8 2 】 (2) アクリル系粘着剤組成物の調製

上記で得られたアクリル系オリゴマー 100 部に対し、光カチオン触媒として商品名「オプトマー SP-170」(旭電化工業社製) 0.5 部を添加し均一に攪拌混合して、オリゴマー型のアクリル系粘着剤組成物を得た。

【 0 0 8 3 】 (3) 粘着テープの作製

PET フィルム(基材)上に上記で得られたオリゴマー型のアクリル系粘着剤組成物を厚みが $50 \mu\text{m}$ となるように塗布した後、高圧水銀灯を用いて、照射強度 100 mW/cm^2 、照射時間 20 秒の条件で紫外線照射を行い、アクリル系粘着剤組成物を光カチオン重合させて粘着剤層を形成させ、PET フィルムを基材とする片面粘着テープを得た。

【 0 0 8 4 】 (4) 評価

上記で得られた粘着テープを幅 25 mm、長さ 50 mm のストライプ状に裁断した後、ステンレス板に貼り付け、2 kg のゴムローラーを用いて圧着し、測定用試験片を作成した。次いで、上記で得られた測定用試験片を $23^\circ\text{C}-55\% \text{RH}$ の雰囲気下に 24 時間放置した後、同雰囲気下で、300 mm/分の剥離速度で 180° 度角剥離試験を行い、その時の最大剥離力を求め、剥離強度 ($\text{kgf}/25 \text{ mm}$) とした。その結果、剥離強度は $1.8 \text{ kgf}/25 \text{ mm}$ であった。

【 0 0 8 5 】 (実施例 2) 2 リットルのセバラブルフラスコ内に、(a) 成分としてアクリル酸 n-ブチルエステル 400 部、(b) 成分として N-ビニルピロリドン 100 部、(c) 成分としてグリシジルメタクリレート 20 部、(d) 成分としてヒドロキシエチルメタクリレート 1 部、(e) 成分としてメルカプトエチルアルコール 0.2 部、ラジカル重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.3 部及び有機溶剤として酢酸エチル 500 部を仕込み、 60°C で 7 時間、通常の溶液ラジカル重合を行って、アクリル系オリゴマー溶液を得た。次に、エバポレーターを用いて、上記で得られたオリゴマー溶液中の酢酸エチルを除去し、アクリル系オリゴマーを得た。得られたアクリル系オリゴマーの GPC 法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は 80000 であった。

【 0 0 8 6 】 次いで、上記で得られたアクリル系オリゴマー 100 部に対し、粘着付与樹脂として商品名「スーパーエステル A-100」(荒川化学工業社製) 20 部及び光カチオン触媒として商品名「オプトマー SP-170」(旭電化工業社製) 1 部を添加し均一に攪拌混合して、オリゴマー型のアクリル系粘着剤組成物を得た。

【 0 0 8 7 】 上記で得られたオリゴマー型のアクリル系粘着剤組成物を用い、実施例 1 と同様にして、PET フィルムを基材とする片面粘着テープを得た。次いで、上記で得られた粘着テープを用い、実施例 1 と同様にし

て、180度角剥離試験を行い剥離強度を求めたところ、剥離強度は1.5kgf/25mmであった。

【0088】(実施例3)(e)成分として、メルカプトエチルアルコール0.3部の代わりに、ドデシルメルカプタン0.2部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、アクリル系オリゴマーを得た。得られたアクリル系オリゴマーのGPC法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は90000であった。

【0089】上記で得られたアクリル系オリゴマーを用い、実施例1と同様にして、アクリル系粘着剤組成物及びPETフィルムを基材とする片面粘着テープを得た。次いで、上記で得られた粘着テープを用い、実施例1と同様にして、180度角剥離試験を行い剥離強度を求めたところ、剥離強度は0.8kgf/25mmであった。

【0090】(比較例1)モノマー成分中に(e)成分であるメルカプトエチルアルコールを含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、アクリル系オリゴマーを得た。得られたアクリル系オリゴマーのGPC法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は8000

00以上であった。

【0091】上記で得られたアクリル系オリゴマーを用い、実施例1と同様にして、アクリル系粘着剤組成物の調製を試みたが、オリゴマーの粘度が高過ぎたため、光カチオン触媒「オプトマーSP-170」を添加するこ

とが出来なかった。又、実施例1と同様にして粘着テープの作製を試みたが、180℃まで加熱しても熔融せず、PETフィルム(基材)上に塗布することが出来なかった。

【0092】

【発明の効果】以上述べたように、第1発明又は第2発明によるアクリル系粘着剤組成物は光カチオン重合性を有するオリゴマー型の粘着剤組成物であるので、溶剤やモノマー等を殆ど揮散せず、従って環境への悪影響が殆どない。

【0093】又、エネルギー消費量の少ない光照射を行うのみで酸素による重合阻害を受け難いカチオン重合により容易に粘着剤層を形成し得るので、粘着テープや粘着シート等の粘着加工製品を高い生産性で得るに適する。

【0094】さらに、僅か数種類のオリゴマーを準備することにより、粘着剤組成物の性能設計を容易に行うことが出来るので、各種用途に適合する高性能の粘着剤組成物並びに粘着加工製品を自在に得るに適する。

【0095】さらに又、第3発明の製造方法によれば、上記第1発明又は第2発明によるアクリル系粘着剤組成物を用いるので、環境に悪影響を及ぼすことなく、各種用途に好適に用いられる高性能の粘着テープを高い生産性で得ることが出来る。